

## ELECTROCHROMIC DISPLAY AND PRODUCTION THEREOF

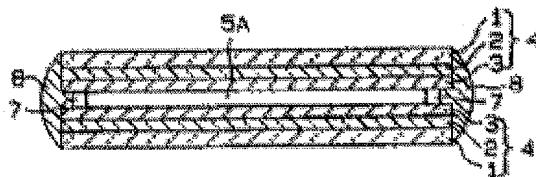
**Patent number:** JP1033535  
**Publication date:** 1989-02-03  
**Inventor:** MINOURA ATSUSHI; TAKAHASHI NARIYUKI; KATO HISAYOSHI; ITO TOSHIYASU; MORI TAKAAKI; KATO MAMORU; SHIMADA JUNICHI; OKABAYASHI KATSUAKI  
**Applicant:** TOYODA GOSEI KK; TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
**Classification:**  
- **international:** G02F1/15; G02F1/17; G02F1/01; (IPC1-7): G02F1/17  
- **european:**  
**Application number:** JP19870202246 19870813  
**Priority number(s):** JP19870202246 19870813; JP19870082075 19870402

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP1033535

**PURPOSE:** To improve heat resistance and durability and to prevent the projection of a UV curing type solid electrolyte to the outside even when an element is broken by constituting the element of two sheets of electrochromic substrates provided with substrates, electrode layers and color forming layers and the electrolyte provided therebetween.

**CONSTITUTION:** This element consists of two sheets of the electrochromic substrates 4 provided with the substrates, the electrode layers 2 and the color forming layers 3 and the UV curing type solid electrolyte 5A provided therebetween. The UV curing type solid electrolyte 5A is packed between two sheets of the electrochromic substrates 4 provided with the substrates 1, the electrode layers 2 and the color forming layers 3. Since the UV curing type solid electrolyte 5A is the solid cured by UV rays and having sufficient strength, the projection of said electrolyte from the end part of the electrochromic substrates 4 is obviated.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-33535

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 02 F 1/17

識別記号

102

府内整理番号

7204-2H

⑯ 公開 昭和64年(1989)2月3日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑩ 発明の名称 エレクトロクロミック素子及びその製造方法

⑪ 特願 昭62-202246

⑫ 出願 昭62(1987)8月13日

優先権主張 ⑬ 昭62(1987)4月2日 ⑭ 日本(JP) ⑮ 特願 昭62-82075

⑯ 発明者 箕浦淳 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑯ 発明者 高橋成幸 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑯ 出願人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地

⑯ 出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

⑯ 代理人 弁理士 恩田博宣

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

エレクトロクロミック素子及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板(1)、電極層(2)及び発色層(3)を備えた2枚のエレクトロクロミック基板(4)と、その間に設けられた紫外線硬化型固体電解質(5A)とからなるエレクトロクロミック素子。

2. 紫外線硬化型固体電解質(5A)は、極性有機溶媒と相溶性のよい紫外線硬化型の重合性化合物と過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)又はテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を含有する極性有機溶媒との混合物を紫外線照射により硬化させたものである特許請求の範囲第1項に記載のエレクトロクロミック素子。

3. 紫外線硬化型固体電解質(5A)は、前記紫外線硬化型の重合性化合物1重量部に対し、前記過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)又はテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を含有するプロピレンカーボネート0.1～20重量部の割合

で混合したものである特許請求の範囲第2項に記載のエレクトロクロミック素子。

4. 上記極性有機溶媒はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート又はアーブチロラクトンのうちの1種又は2種以上からなる特許請求の範囲第2項に記載のエレクトロクロミック素子。

5. 基板(1)、電極層(2)及び発色層(3)を備えた2枚のエレクトロクロミック基板(4)の間に液状の紫外線硬化型電解液(5)を保持する工程と、統いて同紫外線硬化型電解液(5)に紫外線を照射して硬化させる工程とからなるエレクトロクロミック素子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の目的

## (産業上の利用分野)

本発明は各種ディスプレイや調光装置に使用されるエレクトロクロミック素子及びその製造方法に関するものである。

## (従来の技術)

従来、エレクトロクロミック素子の電解質とし

ては、水及び／又はアセトニトリル、ニトロベンゼン、ニトロメタン等の有機溶媒中に塩酸、硫酸等の無機酸や過塩素酸ナトリウム、過塩素酸リチウム等の無機酸の金属塩を添加した液状タイプのものや、それを吸水性樹脂に含浸させたゲル状タイプのものが知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記従来の液状タイプの電解質では封止が十分でない場合電解液が漏れるおそれがあり、またエレクトロクロミック素子破壊時には電解液が出てしまうおそれがあった。

また、ゲル状タイプの電解質においては封止作業が困難な場合があった。

発明の構成

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記問題点を解決するために、基板、電極層及び発色層を備えた2枚のエレクトロクロミック基板と、その間に設けられた紫外線硬化型固体電解質とからなるという構成（以下第1発明という）及び基板、電極層及び発色層を備えた2

枚のエレクトロクロミック基板の間に液状の紫外線硬化型電解液を保持する工程と、統いて同紫外線硬化型電解液に紫外線を照射して硬化させる工程とからなるという構成（以下第2発明という）を採用している。

(作用)

上記第1発明により、基板、電極層及び発色層を備えた2枚のエレクトロクロミック基板の間に紫外線硬化型固体電解質が充填され、同紫外線硬化型固体電解質は紫外線によって硬化された十分な強度を有する固体であるので、エレクトロクロミック基板の端部からはみ出すことがない。

また、第2発明により、2枚のエレクトロクロミック基板の間に液状の紫外線硬化型電解液を保持し、統いて同紫外線硬化型電解液に紫外線を照射することによって紫外線硬化型電解液が速やかに硬化し、その後エレクトロクロミック基板の端部が容易に封止される。

(第1実施例)

以下に第1発明及び第2発明を具体化した実施

例を第1～4図を用いて説明する。

まず、第1発明であるエレクトロクロミック素子について説明する。

第1図に示すようにエレクトロクロミック素子は、透明ガラス基板1上に電極層2及び発色層3が積層された2枚のエレクトロクロミック基板4が発色層3を内側にスペーサー7を介して重ね合わせられている。そして、2枚のエレクトロクロミック基板4の発色層3と2つのスペーサー7との間には紫外線硬化型固体電解質5Aが装填されている。

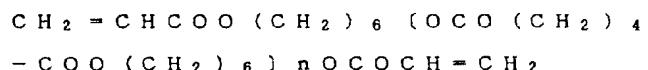
上記紫外線硬化型固体電解質5Aは紫外線硬化型電解液5に紫外線を照射することによって得られるものである。同紫外線硬化型電解液5は極性有機溶媒と相溶性のよい紫外線硬化性樹脂と、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)又はテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を含有する極性有機溶媒とを混合した混合物で、紫外線硬化性樹脂は光重合性プレポリマー、光重合性モノマー(重合性溶媒)、光増感剤を主成分とするもので

ある。

光重合性プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等があげられる。

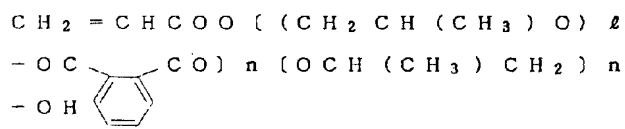
ポリエステルアクリレートはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール等の多価アルコールとフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、こはく酸、テレフタル酸、アルケニルこはく酸等の多塩基酸とのエステルをアクリル化したものであり、例えば次のようなものがあげられる。

①アジピン酸／1,6-ヘキサンジオール／アクリル酸

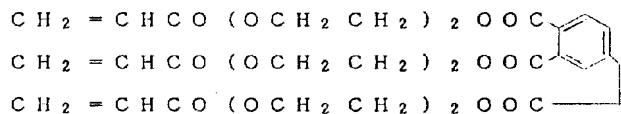


②無水フタル酸／ブロビレンオキサイド／アクリ

## ル酸

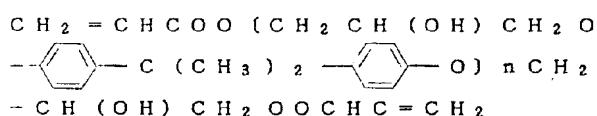


③トリメリット酸／ジエチレングリコール／アクリル酸



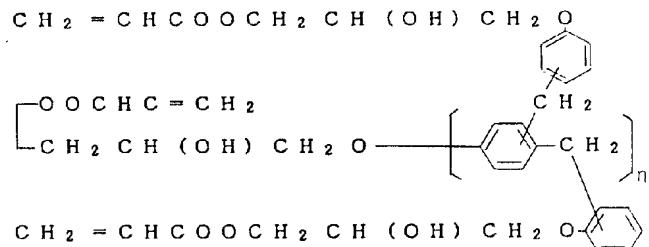
エポキシアクリレートはビスフェノールA型、ノボラック型、脂環型のエポキシ樹脂をアクリル酸でエステル化し、官能基をアクリロイル基としたものであり、例えば次のようなものがあげられる。

①ビスフェノールA-エピクロルヒドリン型／アクリル酸

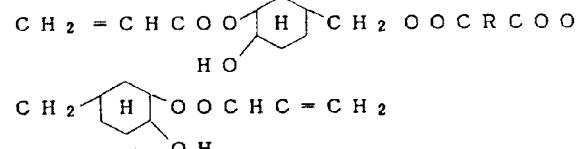


②フェノールノボラック-エピクロルヒドリン型

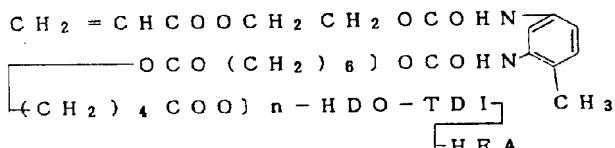
## ／アクリル酸



④脂環型／アクリル酸



ウレタンアクリレートはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジ又はポリイソシアネートとヒドロキシル基含有アクリレートとを反応させたもので、例えば次のようなものがあげられる。



但し、HDOは1,6-ヘキサンジオール、TDIはトリレンジイソシアネート、HEAは2-ヒドロキシエチルアクリレートである。

また、光重合性モノマー（重合性溶媒）としては、次のようなものがあげられる。

①アクリロイル基又はメタクリロイル基（以下（メタ）アクリロイル基と総称する）を有する化合物、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート。

②芳香族モノビニル化合物、例えばスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン。

③その他の重合性化合物、例えばアクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、ジアセトンア

## クリルアミド。

光増感剤（重合開始剤）としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アントラキノン、ナフトキノン、クロルアントラキノン、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ベンゾイルバーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビスプロパン等があげられる。

その他本実施例で使用される紫外線硬化型電解液5には、必要に応じて重合防止剤、酸化防止剤、粘度改良剤等を添加することができる。

上記光重合性プレポリマー：光重合性モノマー：光増感剤の配合割合は、重量比で100:5~250:0.5~3.0の範囲が好適である。即ち、光重合性モノマーの量が5未満では重合が不十分で強度が不足する。250より多くなると透明度が落ち、くもりが生ずるとともにイオン伝導性が失われる。望ましくは10~250の範囲がよい。また、光増感剤は0.5未満であると強度が不足することがあり、逆に3.0を超えると透明度が低下

する。強度及び透明度の点から望ましくは1~20がよい。

また、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)又はテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を含有する極性有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートあるいはアーブチロラクトンが使用される。

上記のような重合性化合物：過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)又はテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を含有する極性有機溶媒の配合割合は、重量比で1:0.1~2.0の範囲が好適である。同極性有機溶媒が0.1未満ではイオン伝導性が低い傾向があり、2.0を超えると紫外線硬化型電解液が完全に硬化しにくくなり、強度が低下する。望ましくは1:0.1~1.0の範囲がよい。

上記のように構成されたエレクトロクロミック素子は、固体電解質の膨張係数が小さいので耐熱性・耐久性が向上するとともに、電解液の液漏れがなく、固体電解質が接着層の役目をするため安全性に優れている。

物や重合性溶媒が重合して速やかに硬化する。

最後に、第1図に示すように2枚のエレクトロクロミック基板4の端部をエポキシ樹脂、シリコーン樹脂等の封止材8で封止する。その結果、目的とするエレクトロクロミック素子が得られる。

上記第2発明によれば、紫外線硬化型電解液を2枚のエレクトロクロミック基板4に装填し、紫外線を照射するだけで容易に固体電解質が得られ、また紫外線硬化型電解液が固化した後にエレクトロクロミック基板4の端部の封止作業を行うので、同封止作業における作業性が向上する。

#### (第2実施例)

本実施例においては、前記第1実施例をさらに具体化したエレクトロクロミック素子の製造方法及び得られたエレクトロクロミック素子の特性について説明する。

##### (1) 発色層3の形成方法

###### ①還元発色層の形成方法

真空槽内を $1 \times 10^{-6}$ Torrまで排気した後、同真空槽内に酸素ガスを導入して $2.5 \times 10^{-4}$ Torr

次に、第2発明に対応するエレクトロクロミック素子の製造方法について説明する。

まず、第2図に示すように透明ガラス基板1上に電極層2及び発色層3が積層されたエレクトロクロミック基板4上に前記した紫外線硬化型電解液5が同紫外線硬化型電解液5の注入器6より滴下される。なお、上記エレクトロクロミック基板4上の両端部にはスペーサ7が設けられている。

次に、第3図に示すように紫外線硬化型電解液5が滴下されたエレクトロクロミック基板4上に上記エレクトロクロミック基板4と同様のエレクトロクロミック基板4が前記エレクトロクロミック基板4と逆の向きで重ねられる。すると、紫外線硬化型電解液5は2枚のエレクトロクロミック基板4の間に広がって溝たされ、同2枚のエレクトロクロミック基板4とスペーサ7との間に保持される。

続いて、第4図に示すように2枚のエレクトロクロミック基板4の上部から紫外線Uを照射する。すると、紫外線硬化型電解液5は前記重合性化

物とし、さらにアルゴンガスを導入して $2.5 \times 10^{-4}$ Torrとする。次に、13.56MHzのRF(基準周波数)で放電出力100Wで放電させた後、ITO(5重量%のSnO<sub>2</sub>を含有するIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のタブレットをEB(電子線)ガンにてEBを照射することにより蒸発させ、厚さ1nmのソーダガラス基板上に膜厚2000ÅのITO膜を形成した。

引き続いて、上記真空槽内に窒素ガスを導入して $1 \times 10^{-3}$ Torrとし、WO<sub>3</sub>(三酸化タンゲステン)のタブレットをEBガンにてEBを照射することにより蒸発させ、上記ITO膜上に膜厚6000ÅのWO<sub>3</sub>膜を形成した。

###### ②酸化発色層の形成方法

0.1N(規定)のHClO<sub>4</sub>(過塩素酸)水溶液と1M(モル濃度)の塩酸アニリン結晶粉末水溶液とを等量混合して電析液を調製した。次に、ソーダガラス基板上に上記還元発色層の形成方法と同様にしてITO膜を形成したものを陽極とし、炭素棒を陰極として、これらを上記電析液中に浸

漬し、室温で電流密度  $50 \mu A/cm^2$  で 30 分間通電して電解重合を行った。

その結果、陽極のITO膜上に緑ないし紺色で厚さ  $6000 \text{ \AA}$  のポリアニリン膜を得た。

#### (2) 紫外線硬化型電解液の調製

プロピレンカーボネートと相溶性のよい紫外線硬化型の重合性化合物として次の3種類のものを使用した。

①アジピン酸／エチレングリコール系ポリエステルアクリレート 60 重量部、ペンタエリスリトルアクリレート／イソホロンジイソシアネート系ウレタンアクリレート 20 重量部を主成分とし、希釈剤として 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 27 重量部、重合開始剤として 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン 3 重量部を配合したもの。

②アジピン酸／ネオベンチルグリコール系ポリエステルアクリレート 60 重量部、ペンタエリスリトルアクリレート／イソホロンジイソシアネート系ウレタンアクリレート 20 重量部を主成分と

し、希釈剤としてカルビトールアクリレート 20 重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート 5 重量部、重合開始剤として 1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシプロパン-1-オン 5 重量部を配合したもの。

③ポリメチルメタクリレート 30 重量部、エピコート 828 (シェル化学社製商品名) 系エポキシアクリレート 20 重量部、希釈剤としてテトラフルフリルアクリレート 20 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 25 重量部、重合開始剤としてイソブチルベンゾインエーテル 5 重量部を配合したもの。

上記紫外線硬化型の重合性化合物と 1M の濃度の LiClO<sub>4</sub> 又は LiBF<sub>4</sub> をプロピレンカーボネートに溶解したものを 1 : 3 の重量比で混合して紫外線硬化型電解液とした。

#### (3) セル (上記発色層 3 が設けられた基板 1 から組み立てられるもの) への電解液の注入

前記還元発色層又は酸化発色層のいずれかの発色層 3 の周囲に厚さ  $100 \mu m$  のスペーサを貼り

つけ、中央部に上記紫外線硬化型電解液を滴下した後、もう一方の発色層 3 を有するソーダガラス基板をその上に押さえつけて同電解液が全体にゆきわたるようにした。

#### (4) 紫外線照射による紫外線硬化型電解液の硬化

紫外線硬化型電解液を注入した上記セルに対し、5 kW 高圧水銀灯を用いて照射距離 200 mm、コンベアスピード 1 m/min の条件で紫外線を照射し、紫外線硬化型電解液を硬化させた。

上記紫外線硬化型の重合性化合物は、プロピレンカーボネートとほぼ同等の SP 値を示し、これを配合した紫外線硬化型電解液は、紫外線による硬化後も透明であった。

#### (5) セル端部の封止

セルの周囲を常温硬化型エポキシ樹脂を用い、常法によって硬化させた。

このようにして、エレクトロクロミック素子を得た。

#### (6) エレクトロクロミック素子の特性の測定

発色層 3 のうちポリアニリン側の電極層 2 に +1.5 V の電圧を印加することによって、電圧印加時間 1 秒で透過率が 80% から 32%、同 2 秒で同 80% から 18% へ変化した。

同じくポリアニリン側の電極層 2 に、+1.2 V と -2.0 V の矩形波の電圧を印加し、これを 50 万回繰り返した。その結果、注入電気量の低下は 10% 以内であった。

このように、本実施例のエレクトロクロミック素子の特性は、非常に良好であることがわかる。

本発明は上記実施例に限定されるものではなく、次のように構成することもできる。

即ち、スペーサ 7 の代わりに、ガラスピーブを電解液に混入させて用いることもできる。また、紫外線硬化型固体電解質 5A は、上記実施例の方法以外にスペーサ 7 を介して 2 枚のエレクトロクロミック基板 4 を重ね合わせ周囲を封止した後、紫外線硬化型電解液 5 を注入し、その後紫外線を照射して紫外線硬化型電解液 5 を硬化することができる。

## 発明の効果

第1発明によれば、エレクトロクロミック素子の耐熱性・耐久性が向上するとともに、電解液の液漏れがなく、固体電解質が接着層の役目をするため強度が向上し、もしエレクトロクロミック素子が破壊したときでも電解質が外部に出ないという優れた効果を奏する。

また、第2発明によれば、エレクトロクロミック素子における固体電解質が容易に得られるとともに、エレクトロクロミック基板端部の封止作業が容易であるという優れた効果を奏する。

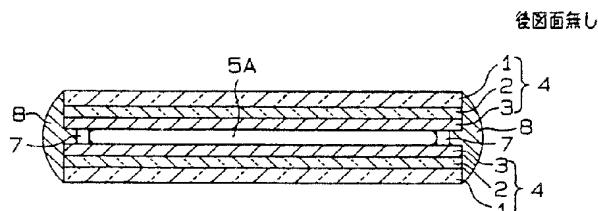
## 4.図面の簡単な説明

第1～4図は実施例を示す図であり、第1図はエレクトロクロミック素子を示す部分断面図、第2図は紫外線硬化型電解液をエレクトロクロミック基板に滴下した状態を示す部分断面図、第3図は同紫外線硬化型電解液を2枚のエレクトロクロミック基板で押圧した状態を示す部分断面図、第4図は第3図の状態において上部から紫外線を照射した状態を示す部分断面図である。

1…透明ガラス基板、2…電極層、3…発色層、  
4…エレクトロクロミック基板、5…紫外線硬化  
型電解液、5A…紫外線硬化型固体電解質

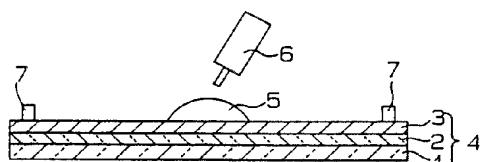
特許出願人 豊田合成株式会社  
代理人 弁理士 恩田博宣

第1図

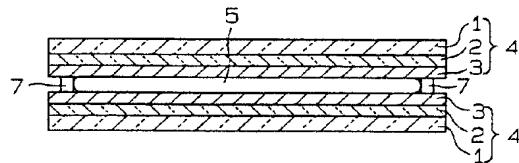


後図面無し

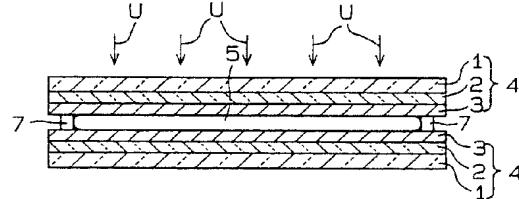
第2図



第3図



第4図



## 第1頁の続き

⑦発明者	加藤	久喜	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成 株式会社内
⑦発明者	伊藤	敏安	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成 株式会社内
⑦発明者	森	崇彰	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成 株式会社内
⑦発明者	加藤	守	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成 株式会社内
⑦発明者	島田	潤一	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成 株式会社内
⑦発明者	岡林	克明	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内